

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-060458

(43)Date of publication of application : 16.03.1988

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 9/08

(21)Application number : 62-090917 (71)Applicant : FUJIKURA KASEI KK

(22)Date of filing : 15.04.1987 (72)Inventor : OTSU AKIRA  
NAGASE HIROSHI

(30)Priority

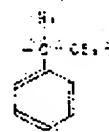
Priority number : 61 87075 Priority date : 17.04.1986 Priority country : JP

## (54) POSITIVELY ELECTRIFIABLE TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

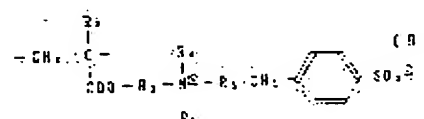
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled toner having stabilized charging characteristics and less change of a charging amount, even in case of the change of environment by composing the titled toner from a specific resin binder, a copolymer contg. a quarternary ammonium base which has a specific repeating unit, and a coloring agent.

CONSTITUTION: The titled toner is composed of the resin binder comprising at least one kind of the resin selected from the copolymer of styrene and/or methylstyrene and alkyl(meth)acrylate, a polyester resin and an epoxy resin, and 1W10wt.pts. the copolymer contg. the quarternary ammonium base on the weight basis of 100wt.pts. the resin binder, and the coloring agent. The copolymer contg. the quarternary ammonium base is composed of 65W97wt% the repeating units shown by formula (I) and 35W3wt% the repeating units shown by formula (II), and has a weight average molecular weight of 2,000W10,000. In the formulas, R1 and R2 are each hydrogen atm or methyl group, R3 is alkylene group, R4, R5 and R6 are each alkyl group. Thus, the titled toner having stabilized electric chargeability is obt'd.



(I)



(II)

(R3)

(R4)

(R5)

(R6)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

登録 2552133

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-60458

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 5  
3 5 1

庁内整理番号

7381-2H  
7381-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用正帯電性トナー

⑯ 特 願 昭62-90917

⑰ 出 願 昭62(1987)4月15日

優先権主張

⑱ 昭61(1986)4月17日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭61-87075

㉑ 発 明 者

大 津

章

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

㉒ 発 明 者

長 瀬

汎

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

㉓ 出 願 人

藤倉化成株式会社

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

# 明 細 書

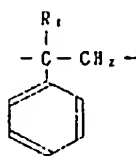
## 1. 発明の名称

電子写真用正帯電性トナー

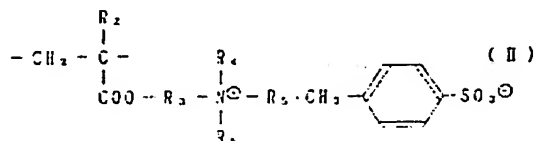
## 2. 特許請求の範囲

(A) スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる樹脂粘着剤と、

(B) 下記式



式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基である、  
で示される繰返し単位 5.5 ~ 9.7 重量%及び下記式



式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基であり、  
 $R_2$  はアルキレン基であり、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  は各々アルキル基である、

で示される繰返し単位 3.5 ~ 3 重量%からなり且つ重量平均分子量が 2,000 ~ 10,000 の範囲にある第4級アンモニウム塩基含有共重合体の前記樹脂粘着剤 100 重量部当り 1 ~ 10 重量部と、

(C) 着色剤と

からなる電子写真用正帯電性トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用トナーに関し、更に詳しくは、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像とする際に用いるための電子写真用正帯電トナーに関する。

(従来の技術)

乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体及びその他の添加剤を予備混合後、溶融混練、

粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子（以下、「トナー粒子」と称する）として製造されている。これらトナー粒子のうち、該粒子中に磁性粉体を含まないトナー粒子は、二成分系トナーと称され、別に準備された磁性粉体と混合攪拌されることによってトナー粒子表面に、一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、磁性粉体をトナー粒子内に混合分散したトナー粒子は、一成分系トナーと称され、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等との摩擦によってトナー粒子表面に正または負の電荷を蓄積し、上記二成分系トナーと同様に、静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によってトナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とする必要があり、またその時の帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化するに十分な量とする必要がある。このため電荷制御剤ないしは導電

物質を結着剤中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷および帯電量を制御するのが一般的である。

近年、当業界においては、静電荷潜像形成のための光導電性感光体としてセレン感光体に代えて、無害、低コスト、フリーメンテナンスの特徴を有する有機光導電性感光体（以下、「OPC感光体」と称する）の使用量が急激に伸びており、このOPC感光体上に形成される静電荷潜像の現像には、良好なる正帯電性のトナーを用いることが望まれている。また、セレン感光体を用いた場合でも反転現像には正帯電性トナーの使用が必要であり、さらにまた、特にカラーコピー化への対応には、着色剤以外のトナー成分は特定色を有せず、無色透明で濁り等がなく、任意の色調に着色可能な正帯電性のものであることが望まれている。

従来、一般的に用いられている正帯電性のトナー粒子は、結着剤中に、正電荷制御剤、着色剤、及び必要に応じて磁性粉体及びその他の添加剤を混合分散することによって製造されており、その際に使用される正電荷制御剤としては、

- ① アジン系のニグロシン、ニグロシン塩基類、ニグロシン誘導体、
  - ② ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩類、
  - ③ アルコキシル化アミン、
  - ④ ベンジルメチルヘキシルデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド等の有機4級アンモニウム塩、
  - ⑤ アルキルアミド、
- 等が一般的である。

しかしながらこれらの正電荷制御剤には以下のごとき欠点があるため、これを混合して得られるトナー粒子にも改善を要するいくつかの問題点がある。

(1) 上記正電荷制御剤は、構造が複雑であると同時に、製造工程、精製工程が複雑であるため、品質が一定でなく、安定性及び信頼性に劣るという欠点を有し、トナーの製造工程管理、品質管理面で幾多の問題が生じている。また、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散してトナー粒子を製造する際の溶融混練、粉碎工程で熱的、機

械的影響を受けて分解、変質し、電荷制御性が低下し易いという欠点があり、このため得られたトナー粒子の製造ロット間又はロット内でのトナー特性にいちじるしいバラツキが生ずるという問題点がある。

(2) 上記正電荷制御剤は、結着剤である熱可塑性樹脂との相溶性が悪い。このため、得られるトナーは透明性に乏しく、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという大きな問題がある。他、正電荷制御剤は結着剤中に、着色剤同様粒子状の分散状態でしか存在しないため、トナー粒子製造の際の粉碎工程で、あるいは、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤の分散粒子が離脱し、トナー粒子の帯電量に変化を生じさせたり、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の問題点がある。特にこの問題点は、複写回数の増大、すなわち流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期に亘

て安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題点を有している。かかる問題点を解決するため、上記正電荷制御剤に高級脂肪酸等を反応させることによって結着剤への相溶性を改良する方法が提案ないし実施されている(例えば米国特許第3893935号明細書参照)が、未だ満足し得るものが得られていない。

(3) 上記正電荷制御剤の相溶性を改良するための他の方法として、結着剤樹脂骨格中に正電荷性(又は正帯電性)の官能基(アミノ基)を有するビニル重合性モノマーを共重合により導入し、それ自体で正帯電性結着剤とする方法(例えば特開昭54-143647号公報)、または、ジアルキルアミノアクリルメタクリルアミドの重合体を4級塩とした正電荷制御剤を用いる方法(例えば特開昭58-162959号公報)等が提案されているが、前者の特開昭54-143647号公報の方法は、正電荷性官能基がアミノ基であるため、酸化による着色及び吸湿による帯電量の变化が生じるという欠点があり、着色するという欠点は、カラートナー化した場合、

鮮明な色調が得られないという問題点となり、帯電量の变化は、高品質、かつ均一なトナー画像が得られないという問題点となる他、トナー粒子にアミン臭が残留し、トナーの製造時及び使用時に不快臭をとまなう問題点となる。

また、後者の特開昭58-162959号公報の方法は、相溶性の改善が充分とはいえず、結着剤を白濁させるので、濁りのない鮮明な色調のカラートナーとなり難いという問題点があるとともに、トナー粒子の耐湿性、帯電安定性に劣るなどの問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記事情に基づいてなされたもので、従来の正電荷制御剤の有する上記の如き問題点、例えば、安定性に乏しく、結着剤との相溶性に劣るという問題点を解決し、安定した帯電性を有し、さらには正電荷制御剤が樹脂結着剤樹脂中へ無色または淡色透明状態で相溶し得るようにして、カラートナーとしても好適に用いることのできる電子写真用正帯電性トナーを提供しようとするもの

である。

(問題点を解決するための手段)

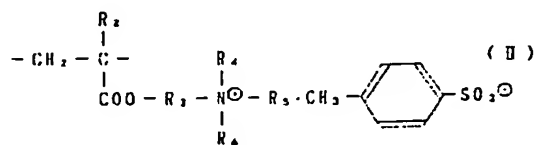
しかして、本発明によれば、

(A) スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる樹脂結着剤と、

(B) 下記式



式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基である。  
で示される繰返し単位55~97重量%及び下記式



式中、 $R_2$  は水素原子又はメチル基であり、

$R_3$  はアルキレン基であり、 $R_4$ 、 $R_3$ 、及び $R_2$  は各々アルキル基である、

で示される繰返し単位55~3重量%からなり且つ重量平均分子量が2,000~10,000の範囲内にある第4級アンモニウム塩基含有共重合体の前記樹脂結着剤100重量部当り1~10重量部と、

(C) 着色剤と

からなる電子写真用正帯電性トナーが提供される。

本発明の電子写真用正帯電性トナーは上記のとおり、前記樹脂結着剤(A)に前記特定の第4級アンモニウム塩基含有共重合体(B)を組合せることからなっており、共重合体(B)は樹脂結着剤(A)に耐久性、安定性にすぐれた正帯電特性を付与し、同時に樹脂結着剤(A)中に透明ないし淡色透明な状態で相溶するので、カラーコピーにも好適に対応し得るものである。

なお、本明細書において、「低級」なる語は、この語で修飾されている基又は化合物の炭素原子数が10個以下、好ましくは5個以下であることを意味する。また、「アルキル基」及び「アルキ

レン基」はそれぞれ、直鎖状、分岐鎖状もしくは環式の脂肪族炭化水素基であり、アルキル基の例にはメチル、エチル、*n*-もしくは*iso*-プロピル、*n*-, *sec*-, *iso*-もしくは*tert*-ブチル、*n*-, *sec*-, *iso*-もしくは*tert*-アミル、*n*-, *sec*-, *iso*-もしくは*tert*-ヘキシル、*n*-, *sec*-, *iso*-もしくは*tert*-オクチル、*n*-, *sec*-, *iso*-もしくは*tert*-ノニル等炭素原子数1~10個のものが包含され、中でも低級アルキル基が好適であり、アルキレン基としては例えばエチレン、プロピレン等炭素原子数2~3個の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

さらに、重合体又は樹脂の重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )及び数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は、それぞれゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法により、試料をテトラヒドロフランに溶解し、ポリスチレンスタンダードを用いて作成した検量線によって測定された値である。

以下、本発明の正帯電性トナーについてさらに

アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使うことができ又は2種もしくはそれ以上組合わせて用いてもよく、中でもメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好適である。

スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合比率は、スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比で一般に50:50~90:10、好ましくは60:40~85:15の範囲内であることができる。また、上記共重合体は約50~約80℃、特に50~70℃の範囲内のガラス転移温度( $T_g$ )をもつことが好ましい。さらに、該共重合体の $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比が一般に2~5.0、特に1.0~4.0の範囲内にあることが望ましい。

上記共重合体は場合により第3の単量体単位を

具体的に説明する。

#### (A) 樹脂結着剤

本発明においては、トナーの樹脂結着剤として、スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる樹脂を単独で又は2種以上混合して使用する。かかる樹脂は、従来から乾式電子写真用トナーにおいて結着剤用樹脂として既知のものから選ぶことができる。

1) スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体:

スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと共重合せしめうる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)

アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使うことができ又は2種もしくはそれ以上組合わせて用いてもよく、中でもメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好適である。

スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合比率は、スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの重量比で一般に50:50~90:10、好ましくは60:40~85:15の範囲内であることができる。また、上記共重合体は約50~約80℃、特に50~70℃の範囲内のガラス転移温度( $T_g$ )をもつことが好ましい。さらに、該共重合体の $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比が一般に2~5.0、特に1.0~4.0の範囲内にあることが望ましい。

上記共重合体は場合により第3の単量体単位を少割合(好ましくは共重合体に基づいて3重量%以下)で含有することもできる。共重合しうる第3の単量体としては、共重合性不飽和基を1分子中に2個又はそれ以上有する化合物、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレン又はジ-もしくはポリ-アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのような多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類; アリル(メタ)アクリレート; ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が挙げられ、これらの単量体を用いることにより、部分的に三次元架橋構造をもつ共重合体を得られる。本発明にいうスチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体には、このように部分的な三次元架橋構造をもつものも包含され



ることを了解すべきである。

## 2) ポリエステル樹脂

本発明において結着剤として使用しうるポリエステル樹脂は、乾式電子写真用のトナーにおける結着剤としてそれ自体既知のポリエステル樹脂であることができ、例えば、基本的にはジカルボン酸成分とグリコール成分とから構成され、軟化点が50～160℃、特に50～130℃の範囲内で、水酸基価が100 mg KOH/g以下、酸価が20 mg KOH/g以下、 $\bar{M}_n$ が一般に1,000～30,000、好ましくは2,000～15,000の範囲内にあるポリエステル樹脂が包含される。

かかるポリエステル樹脂は、トナー特性を改良するため、グリコール成分及び／又はジカルボン酸成分の一部を、3価もしくは4価のアルコール（例えばソルビトール、ヘキサテトラール、ジベンタエリスリトール、グリセロール、蔗糖など）及び／又は3価もしくは4価のカルボン酸（例えばベンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ブタン

リエチレングリコール、ジメチロールベンゼン、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA等が挙げられる。

## 3) エポキシ樹脂

本発明において結着剤として使用しうるエポキシ樹脂は、1分子中に平均して2個又はそれ以上のエポキシ基を有するものが包含され、該エポキシ樹脂は一般に、軟化温度が50～170℃、特に60～150℃の範囲内にあり、分子量が700～8,000、特に900～6,000の範囲内で、エポキシ当量が150～4,000、特に200～3,500の範囲内にあることが有利である。

そのようなエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

4) 以上述べた3種の樹脂結着剤のうち、特に好適なのは前記1)に述べたスチレン及び／又は $\alpha$ -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸アルキル

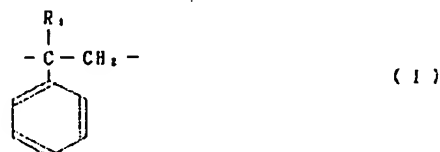
トリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）に代替することにより部分的に三次元架橋構造をもたせてもよく、或いはエポキシ基やウレタン結合等を導入し部分的架橋構造ないしグラフト状にしてもよい。しかし、本発明が意図している正帯電特性を良好に発現させるためには、用いるポリエステル樹脂は酸価が3 mg KOH/g以下であることが特に好ましい。

かかるポリエステル樹脂の製造に使用されるジカルボン酸成分としては、例えばマイレン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸等、及びそれらの酸無水物又は低級アルコールエステルが挙げられ、また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポ

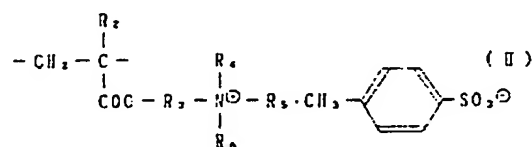
エステルとの共重合体である。

## (B) 第4級アンモニウム塩基含有共重合体

トナーに良好な正帯電特性を付与するための正電荷制御剤として、本発明では下記式



式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基である、  
で示される繰返し単位55～97重量%及び下記式



式中、 $R_2$  は水素原子又はメチル基であり、  
 $R_3$  はアルキレン基であり、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は各々アルキル基である、  
で示される繰返し単位35～3重量%からなる特定の第4級アンモニウム塩基含有共重合体（以下

共重合体 (B) ということもある) を使用する。

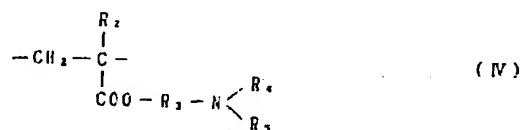
上記式 (I) の単位はスチレン又は $\alpha$ -メチルスチレン或いはこれら両者の組合わせから誘導される繰返し単位であり、該単位は共重合体 (B) を前記樹脂結着剤中に良好に透明性を保持したままで相溶させるための成分として重要であり、この単位が共重合体 (B) 中 9.7 重量%より多くなると、相溶性は良くなるが、トナー粒子として必要な正帯電特性を得るために樹脂結着剤に混合する量を多くしなければならず、定着性へ悪影響を及ぼし、また 6.5 重量%よりも少なくなると樹脂結着剤との相溶性が悪化し、トナー粒子自体の耐湿性も悪化する傾向がみられる。

しかして、式 (I) の繰返し単位は、共重合体 (B) の重量に基いて、6.5~9.7 重量%、好ましくは 7.3~9.7 重量%、さらに好ましくは 7.8~9.5 重量%を占めることができる。

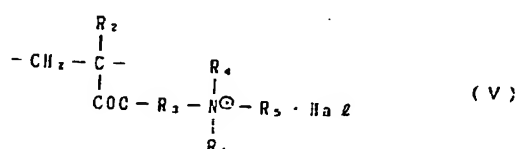
また、上記式 (I) の繰返し単位の一部を下記式

3 重量%、好ましくは 2.7~3 重量%、さらに好ましくは 2.2~5 重量%を占めることができる。

また、式 (II) の単位の形成に際して、出発単体の一部は第 4 級化されずに未反応のままで、或いは中間体のアンモニウムハライドの形で共重合体中に導入されていても支障はなく、従って、共重合体 (B) はまた下記式



又は



式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R$  は前記の意味を有し、 $Ha_2$  はハロゲン原子である、  
で示される繰返し単位を含有していてもよい。しかし、例えば (IV) の単位が存在すると、トナー粒子の製造工程中での熱履歴によっては、トナー



式中、 $R_1$  は水素原子又はメチル基であり、 $R_2$  はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、 $n$ -もしくは $iso$ -プロピル、 $n$ -もしくは $iso$ -ブチル、2-エチルヘキシル基である、

で示される (メタ) アクリル酸アルキルエステルから誘導される繰返し単位と代替することができる。このようにすることにより、共重合体 (B) の樹脂結着剤中への相溶性をさらに高めることができる。しかし、この単位があまり多くなるとトナーの透明性及び帯電特性が低下する傾向があるので、共重合体 (B) の重量に基づいて 2.0 重量%以下、好ましくは 1.5 重量%以下、さらに好ましくは 1.0~1.5 重量%とするのが好都合である。

一方、前記式 (II) の単位は、ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレートから後述する方法で第 4 級化の工程を経て誘導される単位であり、該単位は共重合体 (B) の重量に基づいて 3.5~

粒子に不快なアミン臭を生ずることがあるので、これら式 (IV) 又は (V) の単位は、存在するとしても、共重合体 (B) の重量に基づいて 3.5 重量%以下、好ましくは 2.0 重量%以下、さらに好ましくは 1.0 重量%以下であるのが望ましい。

なお、式 (II) の単位に誘導されるジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレートとしては、例えばジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジプロピルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のジ (低級アルキル) アミノエチル (メタ) アクリレートが好適である。

共重合体 (B) は、(a) スチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンとジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート及び必要に応じて (メタ) アクリル酸アルキルエステルを重合開始剤の存在下に共重合させ、生ずる共重合体をバタトルエンスルホン酸アルキルエステル、例えばバタトルエンスルホン酸メチル、バタトルエンスルホン酸エチル、

パラトルエンスルホン酸プロビルなどで第4級化するか、或いは例ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等を常法に従い予めアルキルハライド、例えばメチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、エチルブロマイド、プロビルクロライド、プロビルブロマイド、ブチルクロライド、ブチルブロマイド等で第4級アンモニウムハライドに変え、その第4級アンモニウムハライドとスチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレン及び必要により(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合させ、生ずる共重合体をパラトルエンスルホン酸と反応させることにより製造することができる。一般に前者(例)の方法の方がハロゲン化水素の副生がなく好ましい。

上記共重合反応において用いることのできる重合開始剤としては、アゾ系開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2-フェニルアゾ(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が挙げ

ルキルエステル又はパラトルエンスルホン酸との反応は、該共重合体の溶液にパラトルエンスルホン酸アルキルエステル又はパラトルエンスルホン酸を加え、60~95℃の温度に加熱することにより、本発明における共重合体(B)が得られる。パラトルエンスルホン酸アルキルエステル又はパラトルエンスルホン酸の使用量は、共重合体中に含まれるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート又はその第4級アンモニウムハライドの単位1モル当たり一般に0.8~1モル、好ましくは0.9~1モルの範囲内とすることができる。

このようにして製造される共重合体(B)は2,000~10,000の範囲内の $\bar{M}_w$ を有するべきである。その理由は、共重合体(B)の $\bar{M}_w$ が2,000より小さくなると、耐環境性に劣り、高湿度環境下での帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセットが発生し易くなり、逆に $\bar{M}_w$ が10,000より大きくなると樹脂結着剤との相溶性が悪化し、均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染、定着不良等が認められるようになるからである。

られ、これら重合開始剤は単量体混合物の合計重量に基づいて通常0.5~5重量%の範囲内で用いるのが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、得られる重合体の重量平均分子量の制御が比較的容易であること、及び、次工程において得られる共重合体をパラトルエンスルホン酸アルキルエステル又はパラトルエンスルホン酸と反応させる操作が容易であること等の理由から、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソブチルケトン等の有機溶剤又はこれら有機溶剤とメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールとの混合溶剤中で、単量体混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

生成する共重合体とパラトルエンスルホン酸ア

本発明にとって好ましい共重合体(B)の $\bar{M}_w$ は、3,000~8,000である。

又、共重合体(B)の溶解粘度は、樹脂結着剤との混練性、トナーとした時の定着性にも影響をおよぼすことがあるので、130℃において、50~10,000ポイズの範囲であるのが好ましく、特に100~5,000ポイズの範囲であるのが好ましい。

本発明のトナーの調製に際して、上記共重合体(B)は、樹脂結着剤100重量部当たり1~10重量部、好ましくは1~7重量部、さらに好ましくは1~5重量部の範囲内で配合される。共重合体(B)の配合量が1重量部より少ないと、必要とする良好な正帯電量が得られ難く、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、感光体汚れなどの欠点が生じ易くなる。

#### (C) 着色剤

本発明のトナーに使用しうる着色剤は特に制限

されるものではなく、広い範囲から選ぶことができ、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料 (C.I. No 50415B)、アニリンブルー (C.I. No 50405)、カルコオイルブルー (C.I. No azoee Blue 3)、クロムイエロー (C.I. No 14090)、ウルトラマリンプール (C.I. No 77103)、デュボンオイルレッド (C.I. No 26105)、キノリンイエロー (C.I. No 47005)、メチレンブルークロライド (C.I. No 52015)、フタロシアニンブルー (C.I. No 74160)、マラカイトグリーンオクサレート (C.I. No 42000)、ランプブラック (C.I. No 77266)、ローズベンガル (C.I. No 45435)、及びこれらの混合物等を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに必要な割合で配合され、通常、樹脂結着剤 100 重量部当り 1 ~ 20 重量部程度、好ましくは 2 ~ 7 重量部の範囲内で使用される。

#### (D) その他の添加剤

本発明のトナーには、以上に述べた樹脂結着剤、共重合体 (B) 及び着色剤の 3 種の必須成分に加えて、必要に応じて適宜、特性改良剤として、耐

性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は、二酸化クロム等を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径が 0.1 ~ 1 ミクロンの範囲内の微粉末の形で樹脂結着剤中に均一に分散される。その配合量は樹脂結着剤 100 重量部当り一般に 20 ~ 70 重量部、好ましくは 40 ~ 70 重量部である。

#### トナーの調製

本発明のトナーは、以上 (A) 及び (D) に述べた各成分を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機にて十分に混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機中で溶融混練し、冷却同化し、そしてハンマーミル、ジェットミル等の粉砕機で粉砕し、次いで粉砕物を分級して平均粒径が好ましくは 5 ~ 20  $\mu$  のトナー粒子を回収することにより調製することができる。

オフセット性をさらに向上させる目的で、場合により難型性を具有する物質、例えば高級脂肪酸類又は高級脂肪酸の金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、高級脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を配合することでもできる。その配合量は樹脂結着剤 100 重量部当り一般に 1 ~ 10 重量部の範囲内とすることができる。

また、トナーの流動性、保存安定性を維持する目的で、トナー粒子 100 重量部当り 1 ~ 5 重量部の範囲内の量でコロイダルシリカ、疎水性シリカ等でトナー粒子表面を処理することでもできる。

さらに、一成分系トナーの場合には、上記樹脂結着剤、共重合体 (B) 及び着色剤並びに必要によりその他添加剤と共に、磁性体粉末を溶融混練分散する。用いる磁性体粉末としては、例えばフェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金又はこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁

性体又はまた、前述の各成分が溶融しないし分散されている有機溶媒溶液を噴霧乾燥するか、又は樹脂結着剤を構成すべき単量体混合物中に残りの各成分を混合して乳化懸濁液とした後共重合を行なう等の方法によっても本発明のトナーを調製することができる。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は重量基準で示す。

#### 実施例 1

##### 樹脂結着剤 (A-1) の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計を付した 10 l 反応釜に 1.5 wt% ポリビニルアルコール (90% ケン化物) 水溶液 4000 ml を仕込み攪拌下にスチレン 1200 g、n-ブチルメタクリレート 800 g、エチレングリコールジメタクリレート 10 g、ベンゾイルパーオキサイド 60 g の混合液を投入し 80℃ にて 2 時間、90℃ にて 2 時間更に 120℃ にて 2 時間反応後、冷却、洗滌、脱水、乾燥工程を経て Tg 63℃、 $\eta_{sp}$  185,000 及

び  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.7.3$  の樹脂結着剤 (A-1) を製造した。

#### 共重合体 (B-1) の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、空素導入管を付した 2 l フラスコにメタノール 300 g、トルエン 100 g、スチレン 540 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 50 g 及びアゾビスジメチルバレロニトリル 12 g を仕込み、攪拌、空素導入下 70℃ で 10 時間溶液重合後、得られた溶液重合体を冷却し、トルエン 150 g、メタノール 100 g、パラトルエンスルホン酸メチル 71.3 g を加え 70℃ にて 5 時間攪拌下に造塩を行った。内容物をフラスコから取り出し、100℃ に加熱し減圧下に溶媒を留去後、ジェットミルにて粉碎し、 $\bar{M}_w = 3,500$  の共重合体 (B-1) を製造した。

#### トナーの製造

上記の樹脂結着剤 (A-1) 100 部と共重合体 (B-1) 5 部をミキサーにて 10 分間混合後、ラボプラストミル (東洋精機社製、設定温度 150

℃、回転数 70 rpm) にて溶融混練し、冷却後ジェットミルで微粉碎し、粒子径 5 ~ 25  $\mu$  の粒子を風力分級して無着色のトナー粒子を製造した。

上記で得た無着色のトナー粒子について、下記の方法で評価し、その結果を後記表-2 に示す。

(1) 相溶性：トナー粒子をメルトインデクサーにて押出し、約 5 mm  $\phi$  の円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価する。

(2) 帯電性：トナー粒子と球状酸化鉄粉を 3 : 97 の比率で混合し、一定時間 (10 分、60 分、130 分) 摩擦帯電 (20℃ × 65% RH) させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量 ( $\mu C / g$ ) を測定する。

(3) 帯電量残存率：上記(2)の 180 分間摩擦帯電後のトナー粒子 (帯電量  $C_1$  とする) を、35℃ × 85% RH の高湿度雰囲気下に 14 時間放置した後、前記同様に帯電量 ( $\mu C / g$ ) を測定 (この時の帯電量を  $C_2$  とする) し、次式によって帯電量残存率 (%) を求める。

$$\text{帯電量残存率 (\%)} = \frac{C_2}{C_1} \times 100$$

#### 実施例 2

実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 100 部及び共重合体 (B-1) 7 部に三菱カーボン #40 を 5 部配合し、実施例 1 と同様にして粒子径 5 ~ 25  $\mu$  のトナー粒子を得た。このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例 1 と同様にして行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を下記の方法で評価した。それらの評価結果を合わせて後記表-2 に示す。

(4) 電子写真特性：市販の正帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、感光体の汚れ、オフセットの状態を目視により観察する。

#### 実施例 3

実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 100 部及び共重合体 (B-1) 3 部にカヤセットレッド 130 (日本化薬社製) 3 部を配合し、実施例 1 と同様にして着色トナー粒子を製造し、実施例 1 及び 2 と同様にして評価し、その結果を後記表-2 に示す。

また、このトナー粒子で OHP 用透明ポリエステルシート上にコピー画像を形成し、OHP スクリーンに投影したところ、エゴリのない鮮明な色調の赤色画像が再現出来た。

#### 実施例 4

#### 共重合体 (B-2) の製造

実施例 1 と同様の反応容器に、スチレン 532 g、ジエチルアミノエチルメタクリレート 18 g、重合開始剤 9 g 及びメチルエチルケトン 105 g を仕込み、80℃ で 12 時間反応後、メチルエチルケトン 295 g 及びパラトルエンスルホン酸メチル 15.4 g を加えて 80℃ で 5 時間反応させ、 $\bar{M}_w = 5,000$  の共重合体 (B-2) を製造した。

#### トナーの製造

この共重合体 (B-2) 8 部、実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 100 部及びカヤセットイエロー AG (日本化薬社製) 3 部を用い、実施例 1 と同様にして着色トナー粒子を得、同様に評価し、その結果を後記表-2 に示す。

#### 実施例 5

## 共重合体 (B-3) の製造

実施例 4 と同様の方法により、スチレン 510 g、ジエチルアミノエチルメタクリレート 90 g 及び重合開始剤 12 g から重合体溶液を得、この重合体溶液にさらにメチルエチルケトン 295 g、パラトルエンスルホン酸メチル 90 g を加えて造塩し、 $M_w = 5,600$  の共重合体 (B-3) を製造した。

## トナーの製造

この共重合体 (B-3) 2.5 部と実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 100 部及びカセットブルー-N (日本化薬社製) 3 部を用い、実施例 1 と同様にして着色トナー粒子を得、同様に評価し、その結果を後記表-2 に示す。

## 実施例 6

## 共重合体 (B-4) の製造

実施例 1 と同様の方法により、スチレン 480 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 120 g 及び重合開始剤 6 g から得た重合体に、トルエン 150 g、メタノール 100 g 及びパラトル

エンスルホン酸メチル 113.7 g を加えて造塩し、 $M_w = 9,700$  の共重合体 (B-4) を製造した。

## トナーの製造

この共重合体 (B-4) 1.5 部と実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 100 部及びカセットブルー-N 3 部を用い実施例 1 と同様にして着色トナー粒子を得、次いで同様に評価し、その結果を後記表-2 に示す。

## 比較例 1 ~ 8

スチレンとジエチルアミノエチルメタクリレート及び重合開始剤を下記表-1 に示す比率で配合し、実施例 1 におけると同様にして種々の共重合体 (Q-1 ~ 8) を製造し、次いでこの重合体 (Q-1 ~ 3) と実施例 1 で得た樹脂結着剤 (A-1) 及び着色剤 (カセットブルー-N) 3 部を表-1 に示す混合比率で混合し、それぞれの重合体 (Q-1 ~ 8) に対応する着色トナー粒子を製造した。得られたトナー粒子を実施例 1 と同様にして評価した結果を下記表-2 に示す。

(以下余白)

表 - 1

比較例No	共 重 合 体 (Q)				樹脂結着剤 (A-1) ／共重合体 (Q)
	スチレン	DEAEM・部	PTS-Me**部	M <sub>w</sub>	
1	98.5	1.5	1.0	4700	100／12
2	85	15	1.0	7400	100／1
3	95	5	0.8	12100	100／8
4	95	5	0.8	1900	100／8
5	77.5	22.5	1.0	6700	100／3
6	99	1.0	1.0	5300	100／10
7	90	10	1.1	5200	100／4
8	90	10	0.7	5100	100／4

\* DEAEM: ジエチルアミノエチルメタクリレート

\*\* PTS-Me: パラトルエンスルホン酸メチル

表 - 2

	帯電量 (μC/g)			帯電電圧 (V)	電子写真特性			相 溶 性
	10分				カブリ	感度・解像力・オフセット		
	10分	60分	180分			感度・解像力	オフセット	
実例	1	21.3	22.2	22.7	94.1	1	1	○
	2	19.2	20.2	20.9	93.8	1	1	○
	3	22.4	23.3	23.5	94.0	1	1	○
	4	19.5	19.5	19.7	94.4	1	1	○
	5	23.4	23.1	23.7	89.5	1	1	○
	6	19.2	20.4	21.2	87.6	1	1	○
比較例	1	24.7	23.2	21.3	82.3	1	1	○
	2	16.8	17.4	16.4	93.6	1	1	○
	3	22.6	22.4	22.7	81.2	1	1	○
	4	24.0	22.7	20.5	73.1	1	1	○
	5	21.0	21.3	21.4	70.5	1	1	○
	6	22.4	21.9	22.3	87.4	1	1	○
	7	20.6	18.2	17.5	58.0	1	1	○
	8	21.4	22.3	22.4	72.6	1	1	○

表中の記号説明

電圧特性 ○: 非常に良い △: 良い ×: 非常に悪い

相 海 性 ○: 無色透明で相溶 △: 白濁透明で相溶 ×: 白濁透明で相溶

## 実施例 7

## 樹脂粘着剤 (A-2) の製造

ジメチルテレフタレート 253 部、ジメチルイソフタレート 136 部及びエチレングリコール 186 部を温度計、ステンレス製攪拌機、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた 4 つ口丸底フラスコに加えた。次いでこのフラスコ中に窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気に戻し、昇温し、攪拌下 1.4 部のテトラブチルチタネートを添加した。エステル交換反応により生成するメタノールを除去しつつ反応温度を徐々に上昇せしめ、240℃に保ち、エステル交換反応を完結させた。

次いで 240℃にて 1 時間かけて 5 mmHg 以下まで減圧し、さらに 1 時間重合反応を行い、ポリエステル重合体 (I) を得た。

このポリエステル重合体 (I) は、テレフタル酸単位 65 モル%とイソフタル酸単位 35 モル%から成る芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリコール 100 モル%からなるグリコール単位によ

って構成され、かつ、 $\overline{M}_n = 12,000$ 、酸価 1 mg KOH / g 以下、水酸基価 9 mg KOH / g の特性値を有するものであった。

上記ポリエステル重合体 (I) にグリセリン 13 部を 240℃、常圧の窒素雰囲気にて添加し、1 時間反応を行ないポリエステル重合体 (II) を得た。このポリエステル重合体 (II) は、酸価 1 mg KOH / g 以下、水酸基価 51 mg KOH / g、 $\overline{M}_n = 1,000$ 、 $T_g$  42℃であった。

上記で得たポリエステル重合体 100 部とコロネート EH (日本ポリウレタン社製；ヘキサメチレンジイソシアネート NCO 含量 21%) 6 部をヘンシェルミキサー (三井三池製作所社製) にて予備分散を行なった後、同方向二軸混練押出機 (池貝鉄工社製) により 190℃にて、樹脂の押出機内の平均滞留時間 4 分の条件で反応を行ない、酸価 1 mg KOH / g 以下、水酸基価 81 mg KOH / g、 $T_g$  51℃、軟化点 130℃のトナー用ポリエステル樹脂を製造した (樹脂粘着剤 (A-2))。

## トナーの製造

が透明性には問題なかった。このトナーについて前記と同様にして評価した結果を後記表-3 に示す。

## 実施例 10

実施例 8 において樹脂粘着剤 (A-2) の代りにエピコート 1009 (シェル化学社製) を用いる以外、実施例 8 と同様にして無着色トナーを得た。このトナーについて前記と同様にして評価した結果を下記表-3 に示す。

表-3

実施例 No.	帯電量 ( $\mu C / g$ )			帯電量 残存率 (%)	相溶性
	10 分	60 分	180 分		
7	18.5	18.6	19.3	86.3	○
8	20.2	21.2	20.8	83.1	◎
9	17.9	18.4	18.6	93.2	◎
10	18.5	19.2	19.3	92.7	◎

実施例 1 で製造した共重合体 (B-1) 5 部と上記樹脂粘着剤 (A-2) 100 部をラボプラスミル (東洋精機社製、設定温度 120℃、回転数 80 rpm) にて溶融混練後粉碎分級して無着色のトナーを得た。相溶性を評価したところ、樹脂粘着剤 (A-2) の樹脂特有の淡黄色をおびていたが、透明性には全く問題がなかった。また、前記と同様の方法及び評価規準で評価した結果を後記表-3 に示す。

## 実施例 8

実施例 6 で製造した共重合体 (B-4) 7 部と樹脂粘着剤 (A-2) 100 部を実施例 7 と同様の手法によって処理し無着色トナーを得た。このトナーについて前記と同様にして評価した結果を後記表-3 に示す。

## 実施例 9

実施例 1 で製造した共重合体 (B-1) 8 部とエピコート 1007 (シェル化学社製) 100 部を実施例 7 と同様の手法で処理して無着色トナーを得た。このトナーには樹脂本来の着色が認められた

## 実施例 10

共重合体 (B-5) の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2.2フラスコにメタノール300g、トルエン100g、スチレン570g、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩30g及びアゾビスジメチルバレロニトリル10gを仕込み、攪拌、窒素導入下55℃で10時間溶液重合後、得られた溶液重合体を冷却し、トルエン150g、メタノール100g、パラトルエンスルホン酸24.8gを加え50℃にて2時間攪拌下に造塩を行なった。内容物をフラスコから取り出し、減圧下に溶媒を留去後、ジェットミルにて粉碎し、 $M_w = 3,500$ の共重合体(B-5)を製造した。

トナーの製造

前記実施例1で製造した樹脂結着剤(A-1)100部と共重合体(B-5)5部をミキサーにて10分間混合後、ロールミルにて熔融混練し、ジェットミルで微粉碎し、粒子径5~25 $\mu$ の粒

後記表-5に示す。

また、このトナー粒子でOHP用透明ポリニステルシート上にコピー画像を形成し、OHPスクリーンに投影したところ、ニゴりのない鮮明な色調の赤色画像が再現出来た。

## 実施例 13

共重合体 (B-6) の製造

スチレン510g、ジエチルアミノエチルメタクリレートのn-ブチルプロマイド4級塩90g及び重合開始剤9.0gを実施例10と同様にして共重合し、次いでメチルエチルケトン100g、メタノール100g及びパラトルエンスルホン酸47.7gを加えて造塩し、 $M_w = 5,300$ の共重合体(B-6)を得た。

トナーの製造

この共重合体(B-6)2部、実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部及びカヤセッティエローAG(日本化薬社製)3部を用いて、実施例10と同様にして着色トナー粒子を得、実施例1におけると同様に評価し、その結果を後記表-5

子を風力分級して無着色のトナー粒子を製造した。

上記で得た無着色のトナー粒子について、前記実施例1に記載したと同じ方法で評価し、その結果を後記表-5に示す。

## 実施例 11

実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部及び実施例10で得た共重合体(B-5)4部に三菱カーボン#40を5部配合し、実施例10と同様にして粒子径5~25 $\mu$ のトナー粒子を得た。このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例1と同様にして行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を実施例2におけると同様の方法で評価した。それらの評価結果を合わせて後記表-5に示す。

## 実施例 12

実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部、実施例10で得た共重合体(B-5)3部及びカヤセットレッド130(日本化薬社製)5部を配合し、実施例10と同様にして着色トナー粒子を製造し、実施例1及び2と同様にして評価し、その結果を

に示す。

## 実施例 14

共重合体 (B-7) の製造

実施例10と同様の方法により、スチレン588g、ジエチルアミノエチルメタクリレートのn-ブチルクロライド4級塩12g及び重合開始剤6gから重合体溶液を得、この重合体溶液にさらに酢酸エチル100g、メタノール100g及びパラトルエンスルホン酸6.7gを加えて造塩し、 $M_w = 3,500$ の共重合体(B-7)を製造した。この共重合体(B-7)10部と実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部及びカヤセッブルン(日本化薬社製)3部を用いて青色トナー粒子を得、実施例1におけると同様にして評価し、その結果を後記表-5に示す。

## 実施例 15

共重合体 (B-8) の製造

実施例10と同様の方法により、スチレン540g、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩60g及び重合開始剤7.5g



から得た重合体に、トルエン150g、メタノール100g及びパラトルエンスルホン酸42.3gを加えて造塩し、 $M_w = 5,600$ の共重合体(B-8)を製造した。

#### トナーの製造

この共重合体(B-8)7部と実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部及びカヤセットブルーN 3部を用いて着色トナー粒子を得、実施例1におけると同様にして評価し、その結果を後記表-5に示す。

#### 比較例9～16

スチレンとジメチルアミノエチルメタクリレート、メチルクロライド4級塩及び重合開始剤を下記表-4に示した比率で配合し、実施例10におけると同様にして種々の共重合体(Q-9～16)を製造し、次いでこの共重合体(Q-9～16)と実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)及び着色剤(カヤセットブルーN)3部を下記表-4に示す混合比率で混合し、それぞれの共重合体(Q-9～16)に対応する着色トナー粒子を製造した。

表-4

比較例No	共重合体			作 (Q)		トナー粒子 樹脂結着剤(A-1) / 共重合体(Q)
	スチレン	DMAEM*	重合開始剤	PTS**	$M_w$	
9	98部	2部	1.7部	0.9モル	3400	100部/15部
10	95	5	1.6	0.9	5600	100 / 1
11	97	3	4.5	1.0	1800	100 / 8
12	97	3	6.5	1.0	11800	100 / 8
13	99	1	1.6	1.0	4700	100 / 10
14	80	20	1.0	1.0	6500	100 / 5
15	97	3	1.6	1.2	5000	100 / 8
16	97	3	1.6	0.7	4400	100 / 8

\* DMAEM: ジメチルアミノエチルメタクリレート

\*\* PTS: パラトルエンスルホン酸

得られたトナー粒子を実施例1におけると同様にして評価した結果を下記表-5に示す。

(以下余白)

#### 比較例17

実施例1で得た樹脂結着剤(A-1)100部、臭化セチルトリメチルアンモニウム(無色の正電荷制御剤)1部及びカヤセットブルーN 3部を用いて、実施例10におけると同様にして着色トナー粒子を得、実施例1におけると同様にして評価し、その結果を下記表-5に示す。

(以下余白)

表 - 5

例 No	帯電量 (nC/g)			帯電率 (%)	電子写真特性			相溶性
	10分	60分	180分		カブリ	感光体残	オノセット	
実施例	20.4	22.2	23.5	93.2	1	1	1	○ 1 ○ ③ ○ ○
	18.3	19.0	19.8	92.8				
	14.4	15.0	16.8	94.0				
	17.0	18.2	17.4	92.0				
	18.6	19.2	20.4	93.2	1	1	1	
15	23.5	24.4	24.8	92.5	1	1	1	
比較例	22.5	24.5	25.3	81.9	△	○	×	○ ○ ○ × ○ × ○ ×
	7.2	7.8	8.4	94.1				
	18.4	19.2	20.3	82.1				
	18.0	19.2	20.0	91.2				
	11.1	12.1	12.8	92.2				
	22.9	23.4	23.9	80.0				
	21.2	22.3	22.9	77.9				
	20.3	21.2	23.5	78.3				
17	15.0	16.8	14.8	65.7				

表中の記号説明

(電子写真特性) ○: 非常に良い ○: 良い △: 良い ×: 非常に悪い  
 (相溶性) ○: 無色透明で極溶 ○: わずかに着色するが透明で極溶 ×: 白濁状態で非極溶

## (発明の効果)

本発明によって提供される電子写真用正帯電トナーは、安定した帯電特性を有し、環境変化によっても帯電量の変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、結着剤と正電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られ、カラートナー化した場合には、鮮明な色調の着色トナーが得られるなど、きわめて優れた効果を有するものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社